

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-97581

7

⑮ Int.Cl.⁵C 09 D 183/04
// C 08 K 3/36

識別記号

PMT

庁内整理番号

6609-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)4月10日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全14頁)

⑭ 発明の名称 コーティング用組成物

⑯ 特 願 昭63-247402

⑰ 出 願 昭63(1988)10月3日

BEST AVAILABLE COPY

⑱ 発 明 者 倉 本 成 史 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 米 田 忠 弘 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑳ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地

明 細 書

1. 発明の名称

コーティング用組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも下記に示す(A)、(B)及び(C)成分を含んでなり、かつそれらの組成が重量比で(A):(B):(C)=100:20~300:50~6000(但し、(A)成分の重量は(A)成分が縮合反応した後の平均組成式として示される一般式(I) $R_m SiO_{4-m}$ (式中、Rは炭素数1~10の有機基であり、mは0又は1~3の整数である。)に換算した重量を表わす。)であるコーティング用組成物。

(記)

(A) 親水性有機溶媒に可溶な一般式(II) $R_m Si(O R')_{4-m}$ (但し、R及びmは一般式(I)に同じであり、R'は炭素数1~5のアルキル基、アシル基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基である。)で示されるシラン

化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種(但し、一般式(II)においてm=2又は3で示されるシラン化合物の単独使用は除く)及び/又はその加水分解物及び/又はその縮合物。

(B) 一般式(II)で示されるシラン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種を塩基性触媒の存在下に加水分解、縮合することによって得られた平均粒子径が0.2~10 μ mの範囲である球状シリカ微粒子。

(C) 親水性有機溶媒。

(2) (A)成分が一般式(II)においてm=1のシラン化合物及び/又はその加水分解物及び/又はその縮合物である請求項(1)記載のコーティング用組成物。

(3) (A)成分が一般式(II)においてRがメチル基である請求項(2)記載のコーティング用組成物。

特開平2-97581 (2)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はコーティング用組成物に関し、更に詳細にはガラス、ステンレス、アルミニウム、セラミックス、セメント、コンクリート、繊維、木材、紙、スレート、プラスチックなどの表面、又は有機系もしくは無機系塗膜の表面に、透明で硬度の高い被膜を形成し、耐候性、耐水性、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、耐透水性、耐海水性、耐汚染性、密着性に優れ、それらの基材の保護に有用な保護膜を提供するためのコーティング用組成物に関する。

(従来技術)

従来より、コーティング用組成物として、膜厚が10 μ m以下の薄膜でもピンホールがなく、透明性、硬度、耐候性、耐水性、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、耐透水性、耐海水性、耐汚染性、密着性、保存安定性などに優れ、しかも低コストのものが求められている。

このような要求の一部を満たすものとして、加えられることができるが、粒子形状が不定形のため光が散乱して被膜が白色化し透明性が失われると言う問題があった。

一方、被膜の高純度化を達成し、透明性を向上する目的でコロイド状シリカの代わりに、テトラアルコキシシランの加水分解物又は縮合物の粒子を使用した例が開示されている(特開昭82-79274号公報、特開昭82-95381号公報)。テトラアルコキシシランは、前記の加水分解性基を有する有機ケイ素化合物と同種類の原料源であるため、それらの加水分解物又は縮合物の屈折率が非常に接近し、得られる被膜の透明性は著しく向上する。しかしながら開示された例では、テトラアルコキシシランを酸性下で加水分解するために、得られる加水分解物又は縮合物の粒子の平均粒子径は0.1 μ m以下であり、被膜の膜厚を厚くするとクラックの発生を抑制しきれず、膜厚が厚くても、クラックやピンホールのない透明な被膜を得ることは困難であった。

本発明は、前記従来技術の問題点を背景になさ

加水分解性基を有する有機ケイ素化合物の加水分解物又は縮合物を有機溶媒中に溶解し、平均粒子径が0.05 \sim 0.2 μ mの範囲であるコロイド状シリカを含有するコーティング用組成物が提案されている(特開昭81-53385号公報、特開昭81-291885号公報、特開昭82-79274号公報、特開昭82-91538号公報、特開昭82-95381号公報、特開昭83-27585号公報、特開昭83-48272号公報、特開昭83-48383号公報、特開昭83-117074号公報)。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、前記公報に記載されているコーティング用組成物は、被膜形成時のクラックを防止する目的で、平均粒子径が0.05 \sim 0.2 μ mの範囲であるコロイド状シリカを含有させるものであるが、被膜の膜厚を厚くするとクラックの発生を抑制しきれず透明性、硬度、密着性等に問題があった。上記コロイド状シリカの代わりに平均粒子径が0.2 μ m以上の粒子を使用すると、被膜の膜厚を厚くしても硬度、密着性に優れた被膜を形

れたもので、特定するシラン化合物を加水分解、縮合することによって得られた平均粒子径が0.2 \sim 10 μ mの範囲である球状シリカ微粒子を含む特定の組成からなる新規なコーティング用組成物を開示するもので、該コーティング用組成物をコーティング剤として用いることにより初めて被膜の膜厚を厚くしても透明性に優れ、かつ、硬度、耐候性、耐水性、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、耐透水性、耐海水性、耐汚染性、密着性に優れた被膜が得られたのである。

(課題を解決するための手段)

すなわち本発明は、少なくとも下記に示す(A)、(B)及び(C)成分を含んでなり、かつそれらの組成が重量比で(A):(B):(C)=100:20 \sim 300:50 \sim 6000(但し、(A)成分の重量は(A)成分が縮合反応した後の平均組成式として示される一般式(I) R_mSiO_{4-m} (式中、Rは炭素数1 \sim 10の有機基であり、mは0又は1 \sim 3の整数である。)に換算した重量を表わす。)であるコーティング用組成物として特定される。

特開平2-97581 (3)

(記)

- (A) 親水性有機溶媒に可溶な一般式 (I) $R_m Si(OR')_{4-m}$ (但し、R及びmは一般式 (I) に同じであり、R'は炭素数1~5のアルキル基、アシル基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基である。) で示されるシラン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種 (但し、一般式 (I) において $m=2$ 又は 3 で示されるシラン化合物の単独使用は除く) 及び/又はその加水分解物及び/又はその縮合物。
- (B) 一般式 (I) で示されるシラン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種を塩基性触媒の存在下に加水分解、縮合することによって得られた平均粒子径が $0.2 \sim 10 \mu m$ の範囲である球状シリカ微粒子。
- (C) 親水性有機溶媒。

まず、(A) 成分の一般式 (I) で示されるシラン化合物及び/又はその加水分解物及び/又はその縮合物は、被膜となる場合に加熱又は常温での放置により高分子量化し硬化するもので、本発明

ビルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシ-3-グリッドキシプロピルメチルシラン、3-クロロプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、トリメチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン等のアルコキシシラン化合物、テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、ジアセトキシジメチルシラン、アセトキシトリメチルシラン等のアシロキシシラン化合物等を挙げることができる。

一方、該シラン化合物の加水分解物やその縮合物は、該シラン化合物を周知の手順で加水分解するか、又は加水分解した後、さらに縮合することによって容易に得られるが、通常市販品をそのまま使用することもできる。加水分解及び縮合する方法は、例えば、水を含む後述する(C)成分の親水性有機溶媒中で、加水分解するか又は加水分解した後縮合する方法等により代表されるが、これ

で得られる組成物中においては液状又は $0.1 \mu m$ 以下の微細粒子状として存在し、結合剤としての働きをするものである。

これらシラン化合物の具体的としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、3-グリッドキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、3-グリッドキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロ

に限定されるものではない。その際、触媒として塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、マレイン酸、クエン酸、安息香酸、トルエンスルホン酸、コハク酸、シュウ酸等の有機酸、アンモニア、尿素、水酸化ナトリウム、エタノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド等のアルカリを添加して加水分解及び/又は縮合しても良い。

これらシラン化合物及び/又はその加水分解物及び/又はその縮合物は、一種単独で又は二種以上を混合して使用することができ、親水性有機溶媒に可溶か $0.1 \mu m$ 以下の微細粒子状としてコロイド状に分散可能なものである。しかし、 $m=2$ 又は 3 で示されるシラン化合物及び/又はその加水分解物及び/又はその縮合物のみを原料としてコーティング用組成物を合成しても被膜が得られない。

また、これらシラン化合物及び/又はその加水分解物及び/又はその縮合物の内、 $m=0$ で示されるシラン化合物及び/又はその加水分解物及び

特開平2-97581 (4)

／又はその縮合物を単独あるいはその割合を多くすると、被膜の硬度は大きくなるが、クラックが発生し易くなり、一方、 $m=2$ 又は3で示されるシラン化合物及び／又はその加水分解物及び／又はその縮合物の割合を多くすると被膜の硬度は減少するが均一な被膜が得られる。特に $m=1$ で示されるシラン化合物及び／又はその加水分解物及び／又はその縮合物を単独使用すると、クラックやピンホールが抑えられ、しかも硬い被膜が得られるので好適に用いられる。中でもRがメチル基であるシラン化合物及び／又はその加水分解物及び／又はその縮合物が好ましい。

次に(B)成分の球状シリカ微粒子は、本発明の組成物を被膜にした際、透明性を保持しながら固形分を増すために使用されるもので、該成分の量によって得られる被膜の厚さが左右される。特に球状であるため、被膜となった場合、最密充填されるので被膜を厚くしても透明性が失われない。さらに平均粒子径が $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲で、好ましくは $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲で異なった粒子径を

メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、t-ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、イソオクタン、シクロヘキサン等のパラフィン類、ベンゼン、トルエン等の芳香族化合物等が単一で又は混合物で用いられる。水及び触媒と相溶しない有機溶剤の場合は、それらに界面活性剤を添加して均一なミセルにしても良い。

有機性溶液中に存在させる水、触媒量は、粒子の形状や粒子径、分散状態に影響を及ぼすので、好ましい量に制御する必要があるが、シラン化合物の種類、濃度等によって変化する。

加水分解、縮合は、例えば上記したシラン化合物又はその有機溶剤溶液を上記有機性溶液中に添加し、 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲、好ましくは $0 \sim 70^\circ\text{C}$ の範囲で30分～100時間攪拌することによって行われる。

有する粒子を任意の割合で混合して使用することにより被膜にした際、球状シリカ微粒子の充填率が増大し、より厚膜とすることができるので好ましい。

該球状シリカ微粒子は一般式(II)で示されるシラン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種を塩基性触媒の存在下に加水分解、縮合することによって得られる。加水分解、縮合する方法は、例えば、一般式(II)で示されるシラン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種を、水、触媒を含む有機性溶液中で加水分解、縮合することによって行われる。

塩基性触媒としては、アンモニア、尿素、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、エタノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド等が好ましい。

有機性溶液とは、シラン化合物を溶解しうる有機溶剤に水及び触媒が完全に溶解しているか又は水及び触媒がミセルとして有機溶剤中に均一分散した溶液をいう。有機溶剤の具体例としては、

以上のような(B)成分の球状シリカ微粒子の組成物中の割合は、(A)成分であるシラン化合物及び／又はその加水分解物及び／又はその縮合物の一般式(I) R_mSiO_{4-m} に換算した重量100重量部に対し、20～300重量部であり、好ましくは50～200重量部である。但し、一般式(I) R_mSiO_{4-m} は、(A)成分が縮合反応した際の平均組成式を表わすものである。20重量部未満では、被膜の厚膜化が達成され難く、一方300重量部を越えると厚膜化は容易に達成されるが被膜が不均一でもろくなり、密着性、硬度、透明性などが悪化する。

(C)成分の親水性有機溶媒は、本発明の組成物の安定化剤として使用されるので、主として(A)(B)成分を均一に混合させ、かつ(A)(B)成分の濃度を調整すると同時に、種々の塗装方法に適用できる作用をなすものである。

該親水性有機溶媒としては、アルコール類又は沸点が 130°C 以下の低沸点親水性有機溶媒を挙げることができる。アルコール類としては、例え

特開平2-97581 (5)

ば1価アルコール、2価アルコールまたはグリコール誘導体を挙げることができ、具体例としてはメタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンチルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等がある。また、沸点が130℃以下の低沸点親水性有機溶媒としては、例えばアセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類等があるが、これらに制限されることはない。

これら親水性有機溶媒の内、好ましくは*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテルである。

これら親水性有機溶媒は1種単独又は2種以上

0重量部である。50重量部未満では、組成物中の(A)(B)成分の濃度が高くなり均一な被膜が得られず、一方6000重量部を越えると(A)(B)成分の濃度が低下して、被膜が疎膜すぎて重ね塗りを繰り返す必要があるので好ましくない。

なお、本発明の組成物は、そのPHを2～6.5好ましくは3～6に調整することが望ましく、かかるPH調整は必要に応じて各種の酸を組成物に添加することにより、PH調整することも可能である。かかる酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸などの無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、トルエンスルホン酸、マレイン酸、クロロ酢酸、クエン酸、グルタル酸、安息香酸、ジメチルマロン酸などの有機酸を挙げることができる。

また、本発明の組成物には、各種レベリング剤、増粘剤、染料、顔料、界面活性剤、チタンカップリング剤、(A)成分に該当しない無機若しくは有機のポリマー等の添加剤、また、被膜の硬化を促進させるために、ナフテン酸、オクチル酸、

混合して使用することができる。

また、これら親水性有機溶媒に酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどのエステル類、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素及び水などを任意の割合で添加することもできる。しかしながら、(A)成分が溶解又は分散しなかったり、(B)成分の球状シリカ微粒子が凝集を生じる場合には、被膜が不均一になってその透明性、硬度、密着性が低下する。特に(B)成分の球状シリカ微粒子を混合した際、凝集がなく分散するように親水性有機溶媒を選択することが重要で、凝集があると被膜となった場合、最密充填しないため充填率が低下し、厚膜化が困難で透明性が低下する。

(C)成分の親水性有機溶媒の組成物中の割合は(A)成分であるシラン化合物及び/又はその加水分解物及び/又はその縮合物の一般式(Ⅰ) R_mSiO_{4-m} に換算した重量100重量部に対し、50～6000重量部、好ましくは80～300

重量部、亜硝酸、亜硫酸、アルミン酸、炭酸、酢酸などのアルカリ金属塩、有機スズ化合物などを組成物中に別途添加することも可能である。

本発明の組成物を調整するに際しては、例えば①(A)～(C)成分を一度に混合する、②(A)成分の一般式(Ⅱ)で示されるシラン化合物を(C)成分中で加水分解するか又は加水分解後更に縮合させた後(B)成分を混合する、③(B)成分を含む(C)成分中で、(A)成分の一般式(Ⅱ)で示されるシラン化合物を加水分解するか又は加水分解後縮合させる方法など種々の方法がとりうるが、これらに制限されるものではない。最終的に得られた組成物が、(A)～(C)成分の上記組成比を満足するものであれば良い。

本発明のコーティング用組成物は対象物であるガラス、ステンレス、アルミニウム、セラミックス、セメント、コンクリート、繊維、木材、紙、スレート、プラスチックなどの基材の表面又は有機系もしくは無機系塗膜の表面に刷毛、スプレー、ディッピング、ロールコート、スピンコート

特開平2-97581 (6)

などの塗装手段を用い、20～300℃程度の温度で5分～24時間程度乾燥することにより、1回塗りで乾燥時の膜厚に換算して0.5～10μm程度の被膜を形成することができる。

なお、本発明の組成物は重ね塗りによって厚膜化にすることが可能であり、この場合には塗布、乾燥を繰り返しても被膜にクラックなどは生じない。

(発明の効果)

本発明の組成物は、一般式(Ⅱ)で示されるシラン化合物を加水分解縮合することによって得られる。平均粒子径が0.2～10μmの範囲である球状シリカ微粒子を含有する特定したコーティング用組成物であり、被膜にした場合最密充填され厚膜化が容易に達成されると同時に、被膜は透明性、密着性、硬度、耐熱性に優れ、かつ、水、海水、有機薬品、酸及びアルカリにおかされないため、屋外構造物の自然環境に対する防蝕、薬品タンクの防蝕、プラスチックレンズのハードコート

・分散性

得られた球状シリカ微粒子の分散性を評価するために、1-プロピルアルコール中に微粒子を添加し、1分間超音波分散した後、島津製光透過型遠心沈降式粒度分布測定装置SA-CP 3により平均粒子径を測定した。電子顕微鏡観察による平均粒子径と比較して平均粒子径が1.5倍以上大きい場合、凝集していると判断した。

参考例 1

攪拌機、滴下口、温度計を備えた2Lのガラス製反応器にエタノール707.3g、28%アンモニア水275.3g、水24.0gを添加して混合した。該有機性溶液を20±0.5℃に調整し攪拌しながらテトラエトキシシラン134.1gを滴下口より1時間かけて滴下し、滴下後も1時間攪拌を続け加水分解を行い、球状シリカ微粒子の懸濁液(S-1)を得た。次に該懸濁液(S-1)を遠心分離し室温下で真空乾燥して球状シリカ微粒子(P-1)を得た。その結果を表2に示す。

剤、及びカラー液晶ディスプレイのカラーフィルターの保護膜などの広範囲の保護膜として使用することができる。

以下に参考例、実施例、試験例を掲げ、本発明を具体的に説明するが、これらに限定されるものではない。

(参考例) 球状シリカ微粒子の製造

なお、粒子の形状、平均粒子径及び(C)成分の親水性有機溶媒中における分散性は下記の方法により分析、評価した。

・粒子形状

5万倍の電子顕微鏡観察により判定した。

・平均粒子径(d)

5万倍の電子顕微鏡撮影像の任意の微粒子300個の粒子径を測定して、下記の式より求めた。

$$d = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n}$$

参考例 2～4

シラン化合物の種類、組成比、有機溶剤の種類、最終溶液に対する原料濃度、反応温度を表1に示した通りとする以外は、参考例1と同様にし、球状シリカ微粒子(P-2～P-4)を得た。その結果を表2に示す。

参考例 5

参考例1において得られた球状シリカ微粒子の懸濁液(S-1)の1/10倍量を2Lのガラス製反応器にとり、参考例1と同量のエタノール、28%アンモニア水、水を添加して混合した。該有機性溶液を20±0.5℃に調整し攪拌しながら参考例1と同量のテトラエトキシシランを滴下し加水分解を行った。得られた懸濁液の1/10倍量を取り、再び同様にしてテトラエトキシシランを滴下し加水分解を行う操作をさらに2回行った。最終的に得られた懸濁液を遠心分離し、室温で真空乾燥して球状シリカ微粒子(P-5)を得た。その結果を表2に示す。

特開平2-97581 (7)

比較参考例 1

攪拌機、温度計、還流冷却管を備えた200 mlのガラス製反応器にテトラエトキシシラン50 g、エタノール40 g、水20 gを添加して混合した。加熱しながら、内温が70℃になった時点で、辛酸0.5 gをエタノール10 gに溶解した溶液を添加し、そのまま2時間加熱還流した。室温まで冷却後テフロンビーカーに移し、約50℃の恒温槽中で加熱してエタノールを除去しゲル体を得た。得られたゲル体を乳鉢中で粉碎してシリカ粒子(P-6)を得た。

表 1

参考例 番号	シラン化合物の 種類	有機溶剤の 種類	最終溶液に対する原料濃度 (モル/l)			反 応 速 度 (℃)
			シラン化合物	水	触 媒	
1	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	エタノール	0.47	9.0	NH_3 3.3	20
2	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ Ⓢ- $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	メタノール	0.42 0.21	3.0	NH_3 2.1	10 熟成50
3	$\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2$	n-ブタノール	0.40 0.10	3.0	NH_3 3.1	"
4	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の四量体 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	エタノール	0.10 0.05	6.5	NH_3 3.0	"
5	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	"	0.47	9.0	NH_3 3.3	20
比較1	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	"	2.02	9.4	辛酸 0.1	70

表 2

参考例 番号	粒子番 番号	形 状	平均粒子径 (μm)	分散製
1	P-1	球 状	1.12	分 散
2	P-2	"	0.25	"
3	P-3	"	4.80	"
4	P-4	"	0.73	"
5	P-5	"	9.58	"
比較1	P-6	不定形	14	凝 集

特開平2-97581 (8)

(実施例)

以下の実施例中、部は特に断わらない限り重量基準である。

また、得られた被膜の膜厚、透明性、密着性、耐熱性、耐水性、耐沸騰水性、耐候性、硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐アルカリ性、保存安定性は下記に示す方法に従って測定した。

- ・膜厚：得られた被膜の断面を電子顕微鏡で観察した。
- ・透明性：基板及びコーティングにより被膜を作製した基板について、600nmの光を照射した際の直線透過率を測定して、基板の透過率を100とした時の被膜を作成した基板の透過率の相対値を示した。
- ・密着性：JIS K5400によるタペストリー剥離テストを3回実施し、その平均によった。
- ・耐熱性：電気炉で400℃、240時間加熱後自然冷却し、被膜の状態を観察した。
- ・耐水性：水道水に常温で60日間浸漬し、被膜

の状態を観察した。

- ・耐沸騰水性：水道水で24時間煮沸し、被膜の状態を観察した。
- ・耐候性：JIS K5400により、サンシャインウエザーメーターで5000時間照射試験を実施し、被膜の状態を観察した。
- ・硬度：JIS K5400による鉛筆硬度によった。
- ・耐溶剤性：エタノール中に1日浸漬し、水洗後被膜の状態を観察した。
- ・耐酸性：10%塩酸水溶液に1日浸漬し水洗後被膜の状態を観察した。
- ・耐アルカリ性：2%水酸化ナトリウム水溶液に1時間浸漬し水洗後被膜の状態を観察した。
- ・保存安定性：常温においてポリエチレン製ビン中で密栓保存する。(B)成分の微粒子は徐々に沈降し始めるが、手で軽く振って再分散させた場合、参考例に示した分散性の評価により、ゲル化や凝集が発生した時間を測定した。

なお、前記試験方法により測定した判定基準は下記記号によった。

- ： 全く異常なし
- △： 一部に剥離などが見られ、被膜は白色化した。
- ×： ほとんど又は全部が剥離し、被膜は白色化及び不均一なものであった。

実施例 1

還流冷却管、攪拌機、温度計を備えた四つ口フラスコに(A)成分のメチルトリメトキシシラン40部、(C)成分の1-プロピルアルコール24部、水16部、35%塩酸0.02部を混合し、70℃に加熱して2時間反応させ、メチルトリメトキシシランを加水分解、縮合させた後、室温まで冷却した。得られた(A)および(C)成分の混合液に(B)成分として参考例1で得られた球状シリカ微粒子(P-1)を20部添加して1分間超音波分散してコーティング用組成物(C-1)を製造

した。該組成物(C-1)中の各成分の割合は(A)成分を CH_3SiO に換算した重量100部に対し(B)成分は95部であり、(C)成分はメチルトリメトキシシランの加水分解により生成したメタノールと添加した1-プロピルアルコール、少量の水及び塩酸の混合物で合計236部であった。

組成比などを表3に示す。

実施例 2～10

実施例1と同様の操作により(A)成分のシラン化合物の種類、(B)成分の球状シリカ微粒子の種類及び(A)成分の R_mSiO に換算した重量100部に対する量、(C)成分の親水性有機溶媒の種類及び(A)成分の R_mSiO に換算した重量100部に対する量、並びに反応温度、反応時間を表3に示したように変えて、コーティング用組成物(C-2～C-10)を製造した。なお(A)成分のシラン化合物が加水分解されて生成した親水性有機溶媒は(C)成分中に()内に示し、(C)成分としての合計量を示した。

特開平2-97581 (9)

実施例 11

(A) 成分として、テトラエトキシシラン9.6部、メチルトリエトキシシラン45.3部、(B) 成分として参考例1で得られた球状シリカ微粒子(P-1)を15部、(C) 成分としてエタノール30部を混合してコーティング用組成物(C-11)を製造した。該組成物(C-11)中の各成分の割合は(A) 成分を SiO_2 と CH_3SiO に換算した合計重量100部に対し、(B) 成分は70部であり、(C) 成分のエタノールは152部であった。組成比などを表3に示す。

実施例 12

逆流冷却管、攪拌機、温度計、滴下ロートを備えた四つ口フラスコに(A) 成分であるメチルトリエトキシシラン40部、(B) 成分としての球状シリカ微粒子(日本触媒化学工業特許商品名シーホスターKE-P30平均粒子径 $0.28\mu\text{m}$)20部、水16部、(C) 成分としてのi-プロピルアルコール180部及び酢酸ブチル4部を混合し加熱して70℃になった時点で、酢酸0.1部を添

加した。さらに70℃で1時間反応を続けメチルトリエトキシシランを加水分解、縮合した。室温まで冷却後コーティング用組成物(C-12)を製造した。

該組成物(C-12)中の各成分の割合は(A) 成分を CH_3SiO に換算した重量100部に対し、(B) 成分は97部であり、(C) 成分はメチルトリエトキシシランの加水分解により生成したメタノールと添加したi-プロピルアルコール少量の水、酢酸ブチル及び酢酸の混合物で合計935部であった。

組成比などを表3に示す。

表 3

実施例 番号	コーティング 用組成物 No.	(A) シラン化合物		(B) 球状シリカ微粒子		(C) 親水性有機溶媒		反応 温度 (℃)	反応 時間 (h)	保存 安定性
		種 類	量	種 類	量	種 類	量			
			RnSiO_{4-n} として		A 成分に 対して		A 成分に 対して			
1	C-1	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	100	P-1	95	i-プロピルアルコール (メタノール)	236	70	2	3ヶ月以上
2	C-2	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	"	P-2	25	n-ブタノール (メタノール)	580	80	4	"
3	C-3	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	80 20	P-3	100	i-プロピルアルコール (エタノール)	2500	90	1	"
4	C-4	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCOCCH}_3)_3$	100	P-4	22	n-ブタノール	55	40	0.5	"
5	C-5	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	"	P-5	290	酢酸エチレングリコール モノエチルエーテル (メタノール)	5860	80	2	"
6	C-6	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	"	P-1	220	n-ブタノール (メタノール)	4300	95	0.5	"
7	C-7	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	40 60	P-1 P-2	90 60	i-プロピルアルコール (メタノール)	3250	70	2	"
8	C-8	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	100	シーホスター KE-P30 *1	120	(")	862	"	"	"
9	C-9	"	"	シーホスター KE-P30 *1 KE-P50 KE-P100	85 25 15	(")	1280	"	"	"
10	C-10	"	"	トスパール 120 *2	50	(")	2000	"	"	"
11	C-11	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	14 86	P-1	70	エタノール	152	-	-	"
12	C-12	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	100	シーホスター KE-P30 *1	97	i-プロピルアルコール (メタノール)	935	70	2	"

*1 日本触媒化学工業特許 球状シリカ微粒子
商品名 シーホスターKE-P30 (平均粒子径 $0.28\mu\text{m}$)
" KE-P50 (" $0.51\mu\text{m}$)
" KE-P100 (" $1.02\mu\text{m}$)

*2 東芝シリコン特許 直球状ポリメチルシリセスキオサン粒子
商品名 トスパール120 (平均粒子径 $2.50\mu\text{m}$)

特開平2-97581 (10)

比較例 1 ~ 5

実施例 1 と同様の操作により表 4 に示すように
(A) ~ (C) 成分の種類及び量並びに反応温度、反
応時間を変えてコーティング用組成物 (C-21
~ C-25) を製造した。

表 4

比較例 番 号	コーティング 用組成物 No.	(A) シラン化合物		(B) 球状シリカ微粒子		(B) 親水性有機溶媒		反 応 温 度 (°C)	反 応 時 間 (h)	保 存 安定性
		種 類	量	種 類	量	種 類	量			
			RsSiO ₄ μL として		A 成分に 対して		A 成分に 対して			
1	C-21	CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	100	P-6	125	1-プロピルアルコール (メタノール)	985	70	0.5	1日
2	C-22	"	"	P-1	15	" (")	2950	"	"	3ヶ月以上
3	C-23	"	"	P-2	310	" (")	1800	"	"	1ヶ月未満
4	C-24	"	"	P-1	80	n-ブタノール (メタノール)	6200	90	1	3ヶ月以上
5	C-25	CH ₃ Si(OOCCH ₃) ₃	"	P-2	75	n-ブタノール	45	40	1	1日

特開平2-97581 (11)

試験例 1 ~ 17

前記実施例1~12、比較例1~5で得たコーティング用組成物C-1~C-12、C-21~C-25を75×75×2mmのフロートガラス板上にロールコーターで塗布し、120℃で20分間加熱して被膜とした。

その結果を表5に示す。

試験例 18 ~ 34

試験例1~17においてフロートガラス板に代えて75×75×1mmのポリエチレンテレフタレートフィルム上にバーコーターで塗布し、80℃で10分間加熱して被膜とした。その結果を表6に示す。

試験例 35 ~ 51

試験例1~17においてフロートガラス板に代えて75×75×1mmのポリカーボネート板上にディッピング法で塗布し、60℃で10分間加熱して被膜とした。その結果を表7に示す。

試験例 52 ~ 68

試験例1~17においてフロートガラス板に代

えて75×75×2mmのアルミニウム板上にスピコンコーターで塗布し、150℃で30分間加熱して被膜とした。その結果を表8に示す。

表 5

試験例 No.	基板	コーティング用組成物 No.	膜厚 (μm)	透明性	密着性	耐熱性	耐水性	耐沸騰水性	耐候性	硬度	耐溶剤性	耐酸性	耐アルカリ性
1	フロートガラス板	C-1	2.5	100	100/100	○	○	○	○	7H	○	○	○
2		C-2	0.8	"	"	○	○	○	○	6H	○	○	○
3		C-3	1.4	"	"	○	○	○	○	"	○	○	○
4		C-4	1.2	"	"	○	○	○	○	"	○	○	○
5		C-5	3.7	"	"	○	○	○	○	"	○	○	○
6		C-6	6.0	99	"	○	○	○	○	5H	○	○	○
7		C-7	8.4	98	98/100	○	○	○	○	6H	○	○	○
8		C-8	4.6	100	100	○	○	○	○	7H	○	○	○
9		C-9	5.0	99	"	○	○	○	○	6H	○	○	○
10		C-10	1.8	100	"	○	○	○	○	"	○	○	○
11		C-11	0.4	"	"	○	○	○	○	"	○	○	○
12		C-12	2.4	"	"	○	○	○	○	7H	○	○	○
13		C-21	8.0	30	40/100	Δ	×	×	Δ	HB	×	×	×
14		C-22	1.5	82	60/100	Δ	×	×	Δ	H	×	×	×
15		C-23	4.8	67	25/100	Δ	×	×	Δ	"	×	×	×
16		C-24	2.6	72	50/100	Δ	Δ	×	Δ	"	×	×	×
17		C-25	2.4	50	70/100	Δ	×	×	×	"	×	×	×

特開平2-97581 (12)

表 6

試験例 No.	基板	コーティング 用組成物 No.	膜 厚 (μm)	透明性	密 着 性	耐水性	耐沸騰 水性	耐候性	硬 度	耐 溶 性	耐酸性	耐アル カリ性
18	ポリ エ チ レ ン テ レ フ タ レ ン	C-1	1.8	100	100/100	○	○	○	7H	○	○	○
19		C-2	0.5	"	"	○	○	○	"	○	○	○
20		C-3	1.2	"	"	○	○	○	6H	○	○	○
21		C-4	1.0	"	"	○	○	○	"	○	○	○
22		C-5	2.9	"	"	○	○	○	"	○	○	○
23		C-6	5.8	"	"	○	○	○	"	○	○	○
24		C-7	7.2	"	"	○	○	○	"	○	○	○
25		C-8	4.0	"	"	○	○	○	7H	○	○	○
26		C-9	3.8	"	"	○	○	○	6H	○	○	○
27		C-10	2.2	"	"	○	○	○	"	○	○	○
28		C-11	0.3	"	"	○	○	○	"	○	○	○
29		C-12	2.0	"	"	○	○	○	7H	○	○	○
30	イ ト ス ル ム	C-21	7.5	32	30/100	×	×	×	B	×	×	×
31		C-22	1.0	78	40/100	×	×	×	HB	×	×	×
32		C-23	3.8	60	25/100	×	×	×	"	×	×	×
33		C-24	2.2	58	65/100	△	×	×	H	×	×	×
34		C-25	1.8	45	60/100	△	×	×	"	×	×	×

表 7

試験例 No.	基板	コーティング 用組成物 No.	膜 厚 (μm)	透明性	密 着 性	耐水性	耐沸騰 水性	耐候性	硬 度	耐 溶 性	耐酸性	耐アル カリ性
35	ポリ カ ロ ボ ネ ー ト 板	C-1	0.2	100	100/100	○	○	○	6H	○	○	○
36		C-2	0.1	"	"	○	○	○	5H	○	○	○
37		C-3	0.3	"	"	○	○	○	"	○	○	○
38		C-4	0.1	"	"	○	○	○	"	○	○	○
39		C-5	"	"	"	○	○	○	"	○	○	○
40		C-6	0.3	"	"	○	○	○	"	○	○	○
41		C-7	"	"	"	○	○	○	"	○	○	○
42		C-8	0.08	"	"	○	○	○	6H	○	○	○
43		C-9	0.1	"	"	○	○	○	"	○	○	○
44		C-10	"	"	"	○	○	○	"	○	○	○
45		C-11	0.05	"	"	○	○	○	5H	○	○	○
46		C-12	0.1	"	"	○	○	○	"	○	○	○
47		C-21	0.2	50	25/100	×	×	×	2B	×	×	×
48		C-22	0.1	80	44/100	×	×	×	B	×	×	×
49		C-23	0.05	75	50/100	×	×	×	"	×	×	×
50		C-24	0.1	64	30/100	×	×	×	"	×	×	×
51		C-25	"	48	50/100	×	×	×	"	×	×	×

特開平2-97581 (13)

表 8

試験例 No.	基板	コーティング 用組成物 No.	膜 厚 (μm)	密着性	耐水性	耐沸騰 水性	耐酸性	硬 度	耐 溶 剤 性
52	アル ミ ニ ウ ム 板	C-1	1.3	100/100	○	○	○	5H	○
53		C-2	0.4	"	○	○	○	"	○
54		C-3	1.5	"	○	○	○	"	○
55		C-4	1.2	"	○	○	○	"	○
56		C-5	3.0	"	○	○	○	"	○
57		C-6	4.8	"	○	○	○	"	○
58		C-7	6.5	"	○	○	○	"	○
59		C-8	2.8	"	○	○	○	6H	○
60		C-9	3.0	"	○	○	○	5H	○
61		C-10	1.8	"	○	○	○	"	○
62		C-11	0.2	"	○	○	○	"	○
63		C-12	1.9	"	○	○	○	6H	○
64		C-21	6.0	20/100	×	×	×	2B	×
65		C-22	0.8	70/100	△	×	×	H	×
66		C-23	3.5	45/100	×	×	×	B	×
67		C-24	2.8	50/100	×	×	×	HB	×
68		C-25	1.5	60/100	×	×	×	"	×

特 許 出 願 人 日 本 触 媒 化 学 工 業 株 式 会 社

手 続 補 正 書

平成元年8月10日

4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第247402号

2. 発明の名称

コーティング用組成物

3. 補正をする者

特許出願人

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(平成元年2月13日より住居表示変更)

(462) 日本触媒化学工業株式会社

代表取締役 中 島 剛

(連絡先)

〒108

東京都港区三田3丁目11番36号

日本触媒化学工業株式会社 特 許 部

電 話 03-798-7071 (代表)

式 (補)

特許庁

5. 補正の内容

(1) 明細書第14頁第4行

「 $\text{SiO}_{\frac{1}{2}}$ 」を「 $\text{SiO}_{\frac{1}{2}}$ 」と訂正する。

(2) 明細書第4頁表1最上欄

「反応速度」を「反応温度」と訂正する。

(3) 明細書第24頁表2最上欄

「粒子番番号」を「粒子番号」と訂正する。

「分散製」を「分散性」と訂正する。

(4) 明細書第34頁第4行

「 $75 \times 75 \times 2\text{mm}$ 」を「 $75\text{mm} \times 75\text{mm} \times 2\text{mm}$ 」と訂正する。

(5) 明細書第34頁第10行

「 $75 \times 75 \times 1\text{mm}$ 」を「 $75\text{mm} \times 75\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ 」と訂正する。

(6) 明細書第34頁第16行

「 $75 \times 75 \times 1\text{mm}$ 」を「 $75\text{mm} \times 75\text{mm} \times 1\text{mm}$ 」と

特開平2-97581 (14)

訂正する。

(7) 明細書第35頁第1行

「 $75 \times 75 \times 2$ 」を「 $75 \times 75 \times 2$ 」と

訂正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.